

УДК 661.728.82+661.728.89+678.01:53

**ВЛИЯНИЕ ВОДЫ И СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ  
НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ  
ЦИАНЭТИЛАЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

***Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова***

В работах [1—3] было показано, что цианэтилированная целлюлоза вследствие релаксации цианэтильных групп в стеклообразном состоянии имеет высокую диэлектрическую проницаемость. Однако данные о величинах диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) целлюлозы с различной степенью цианэтилирования разноречивы.

Так, для трицианэтилцеллюлозы (степень замещения  $\gamma_{\text{CN}} = 300$ , т. е. водород всех трех гидроксилов в кольце заменен группами  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ) разные авторы приводят значения  $\epsilon'$  при комнатной температуре и 1000 градусах от 13 [1] до 15  $\div$  17 [2, 3]. Большой разброс наблюдается и в сообщениях о величине  $\operatorname{tg} \delta$  этих материалов. Это, возможно, связано с невниманием к ряду факторов, которые могут значительно изменить как величину  $\epsilon'$ , так и  $\operatorname{tg} \delta$ . Такими факторами прежде всего являются содержание остаточной влаги в образце и влияние технологии приготовления пленки.

Как правило, для пленок, получаемых отливом из раствора, значения  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  значительно ниже, чем для образцов, приготовленных формованием из расплава [3]. Целью настоящей работы было изучение влияния способа изготовления образца и количества сорбированной им влаги на диэлектрические характеристики ряда смешанных цианэтилацетиловых эфиров целлюлозы. По сравнению с цианэтилированной целлюлозой, ее смешанные, в частности, указанные выше эфиры имеют то преимущество, что при неполном замещении цианэтильными группами ( $\gamma_{\text{CN}} < 300$ ) вся или большая часть оставшегося водорода гидроксилов замещена другими атомными группировками. Если заместители не участвуют в образовании водородных связей и уменьшают гидрофильность материала, то применение смешанных цианэтильных эфиров целлюлозы открывает дополнительные возможности улучшения диэлектрических свойств пленок данного полимера.

**Методика исследования и образцы**

Диэлектрические свойства цианэтилацетилцеллюлозы с различным содержанием влаги были изучены для образцов со степенью цианэтилирования  $\gamma_{\text{CN}}$  от 0 до 200. Краткости ради мы приводим данные только для двух образцов, состав которых представлен в таблице.

Образцы указанных материалов были предоставлены нам О. П. Козьминой и аспирантом В. О. Сюткиным.

Все эфиры целлюлозы очищали переосаждением из раствора в метиленхлориде метиловым спиртом и высушивали от осадителя до постоянного веса в вакууме при  $60 \div 100^\circ$  и давлении  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  ат. Пленки необходимой толщины отливали на стеклянной поверхности из раствора в метиленхлориде или были получены прессованием под давлением  $\sim 500$  кг/см<sup>2</sup> при  $190 \div 200^\circ$ . Толщину пленок меняли в пределах  $80 \div 120$  мк. Электроды на образец наносили путем термораспыления серебра в вакууме. При измерении удельного сопротивления  $\rho_v$  использовали

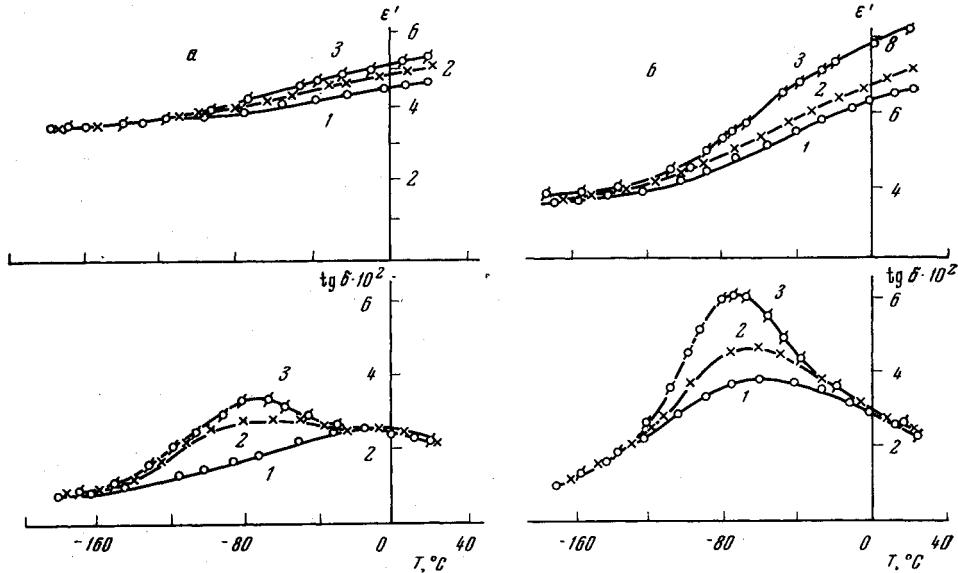


Рис. 1. Температурная зависимость  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  образцов № 1 (а) и 2 (б) с различным содержанием воды на частоте 1000 гц: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 3 %

3-электродную систему с заземленным охранным кольцом. Перед измерениями образцы выдерживали в вакуумной колбе при давлении  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  ат и  $100 \div 120^\circ$  в течение 20 час., что снижало количество сорбированной влаги внутри и на поверхности образца. Такой образец мы условно называем сухим (0%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Для получения

#### Химический состав цианэтилацетилцеллюлозы

Образец, №	Содержание азота, % по весу	Число заместителей на каждые 300 гидроксилов		
		$\gamma_{\text{CN}}$ (—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN)	$\gamma_{\text{ac}}$ (—COCH <sub>3</sub> )	$\gamma_{\text{OH}}$ (—OH)
1	2,07	33	131	136
2	5,53	118	182	0

ния образцов с определенным содержанием воды сухой образец помещали на сутки в атмосферу заданной влажности, после чего взвешиванием определяли процентное содержание воды.

Для образцов с различным содержанием воды на частоте 1000 гц были измерены  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  при  $-160 \div +20^\circ$ . Измерения  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  производили на мосте МЛЕ-1. Измерение электрического объемного сопротивления  $\rho_v$  проведено на тераомметре Е-6-3 в области температур  $-40 \div +180^\circ$ .

Погрешность измерения  $\epsilon'$ ,  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\rho_v$  составляет не более 5, 10 и 15% соответственно во всей области температур.

#### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  при частоте 1000 гц для двух образцов смешанных эфиров целлюлозы (таблица) с различным содержанием поглощенной влаги. Из рис. 1 видно, что

для сухих образцов в области низких температур наблюдается максимум  $\operatorname{tg} \delta$ , сопровождающийся ростом диэлектрической проницаемости. Известно, что в триацетатцеллюзое максимум  $\operatorname{tg} \delta$  дипольно-групповых потерь, связанный с релаксацией групп  $-\text{C}-\text{CH}_3$ , при 1000  $\text{Гц}$  имеет место при



$-20^\circ$  [4]. В целлюзое группа  $-\text{OH}$  дает область дипольно-групповых потерь при  $-60^\circ$  [5], а в трициантилцеллюзое — группа  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  — при  $-65^\circ$  и 1000  $\text{Гц}$  [2]. Учитывая, что каждый из процессов распространяется по шкале температур на несколько десятков градусов, можно предположить, что в исследованных нами смешанных эфирах область дипольных потерь является результатом теплового движения всех имеющихся в них полярных групп:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}-\text{CH}_3$



и  $-(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ . Очевидно, что величина и температурное положение этого максимума  $\operatorname{tg} \delta$ , так же как и значения  $\epsilon'$ , могут несколько колебаться в зависимости от соотношения величин  $\gamma_{\text{CN}}$ ,  $\gamma_{\text{ac}}$  и  $\gamma_{\text{OH}}$  (рис. 1).

Дополнительное введение 2—3% воды сдвигает область  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-групповых потерь в сторону низких температур, одновременно резко увеличивая значения  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ . Поглощенная образцом вода повышает также величины диэлектрической проницаемости в области дипольно-групповой релаксации. Сильное влияние присутствия воды в полимере наблюдалось нами и для удельного объемного сопротивления  $\rho_v$ . Результаты измерений  $\rho_v = \varphi(T)$  образца № 2 представлены на рис. 2. Видно, что введение в образец 3% воды снижает  $\rho_v$  на  $1 \div 1,5$  порядка во всем диапазоне температур. Если же увлажненный образец выдержать в течение 6 час. в вакууме при  $100^\circ$ , то  $\rho_v$  возвращается к значениям, которые соответствуют сухому материалу (указано стрелкой). Подобные зависимости были получены для всех изученных нами смешанных эфиров циантилацетилцеллюзозы. Влияние присутствия влаги в образце на величины  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  и  $\epsilon'$  свидетельствует об ее участии в диэлектрической релаксации при низких температурах. О слабой связности сорбированной воды с макромолекулой говорит зависимость  $\rho_v$  от количества поглощенной влаги. По-видимому, вода в рассматриваемых образцах содержится в виде микровкраплений, образуя с эфиром целлюзозы гетерогенную систему. (Аналогичные выводы были сделаны ранее при исследовании влияния влаги на диэлектрическую релаксацию поливинилацетата [6].)

Нами были проведены специальные опыты по выяснению возможности максимального удаления воды из образцов, причем в качестве критерия были приняты величины емкости и  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  (вне области прохождения  $\operatorname{tg} \delta$  через максимум наличие воды проявляется не столь очевидно). Для этой цели увлажненные образцы подвергали длительной сушки в вакууме при давлении  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  ат и температурах  $20 \div 120^\circ$ . В процессе сушки производили измерения температурного хода  $\operatorname{tg} \delta$  и электрической емкости образца ( $C$ ) (емкость оказалась чувствительной к присутствию воды во всей области температур, и ее изменения полностью соответствуют приращению  $\epsilon'$  при добавлении воды).

На рис. 3 представлена величина  $C$  при  $20, 40, 80$  и  $120^\circ$  для образцов № 1 и 2 в зависимости от времени сушки в указанных выше условиях. Из рис. 3 видно, что резкое изменение емкости наблюдается за время сушки

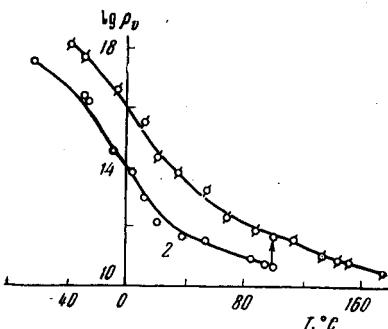


Рис. 2. Температурная зависимость  $\lg \rho_v$  образца № 2 с различным содержанием воды в полимере: 1 — 0, 2 — 3%

до 2 час. Через 10 час. для образцов толщиной не более 100  $\mu$  величина емкости практически перестает изменяться, что было подтверждено контрольными опытами длительностью до трех суток. Аналогичный результат был получен и при наблюдении за изменением в процессе сушки значений  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-групповых потерь.

Таким образом, выдерживание образцов смешанных эфиров целлюлозы при  $100^\circ$  и давлении  $1 \cdot 10^{-3}$  ат в течение 10 час. при толщинах образцов

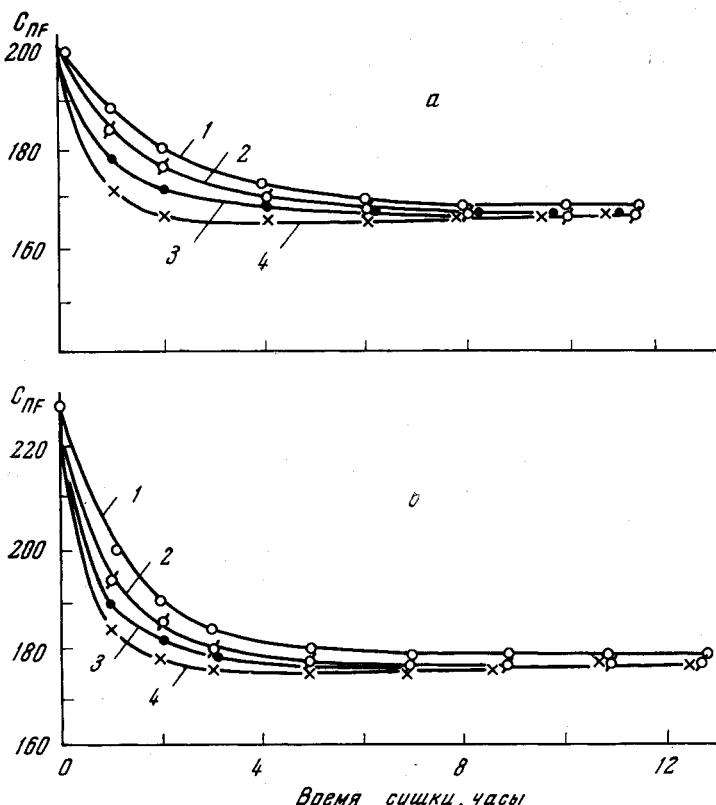


Рис. 3. Зависимость емкости образцов № 1 (а) и 2 (б) на частоте 1000 гц при различных температурах:

1 —  $20^\circ$ ; 2 —  $40^\circ$ ; 3 —  $80^\circ$ ; 4 —  $120^\circ$

до 100  $\mu$  оказывается достаточным для получения воспроизводимых данных о  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon'$ , не зависящих от дальнейшего обезвоживания образцов.

Нами были проведены также наблюдения влияния способа приготовления образца цианэтилацетилцеллюлозы на величины  $\epsilon'$ ,  $\operatorname{tg} \delta$  и  $r_v$ . Оказалось, что образцы, изготовленные путем горячего прессования, имеют значительно более высокие диэлектрические потери и проницаемость, чем те, которые были получены в виде пленок при выпаривании растворов на стекле. На рис. 4 представлены зависимости  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta = \Phi(T)$  для одного и того же эфира цианэтилацетилцеллюлозы, образцы из которого были приготовлены двумя указанными выше способами. Значение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  прессованного образца на 20% превышает соответствующую величину для пленки из раствора. Особенно резкими оказываются различия в диэлектрической проницаемости, причем они имеют место при любом составе цианэтилацетилцеллюлозы.

На рис. 5 приведена зависимость  $\epsilon'$  от степени цианэтилирования ацетилцеллюлозы для прессованного (1) и пленочного (2) образцов. Экстраполяция этих прямолинейных зависимостей к  $\gamma_{CN} = 300$  (трицианэтил-

целлюлоза) дает  $\epsilon'$ , равное 17 и 13 для образцов с разной технологией. Интересно отметить, что первое значение совпадает с результатами для трицианэтилцеллюлозы в работе [2], а второе — с данными работ [1, 3]. На том же рисунке представлена зависимость  $\rho_v = \varphi(\gamma_{CN})$  тех же образцов, но приготовленных разными способами. Из рис. 5 видно, что удельное

объемное сопротивление  $\rho_v$  для образцов, приготовленных прессованием, на 2 порядка ниже, чем для пленок, полученных выпариванием раствора. Горячее прессование связано с необходимостью прогрева материала до 180—200° при давлении ~500 ат. В этих условиях возможна деструкция эфира целлюлозы, продукты которой способны повысить диэлектрические по-

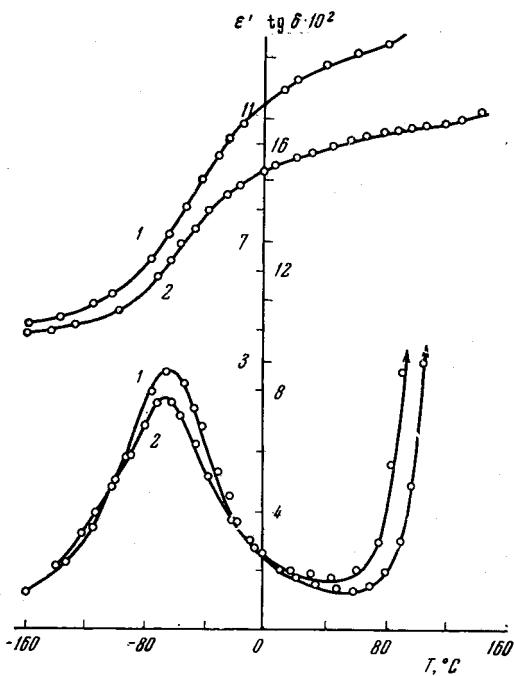


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  цианэтилацетилцеллюлозы ( $\gamma_{CN} = 200$ ,  $\gamma_{ac} = 60$ ;  $\gamma_{on} = 40$ ):

1 — образец приготовлен горячим прессованием, 2 — образец получен выпариванием раствора в метиленхлориде

Рис. 5. Зависимость  $\lg \rho_v = \varphi(\gamma_{CN})$  и  $\epsilon' = \varphi(\gamma_{CN})$  образцов, приготовленных прессованием (а) и из раствора в метиленхлориде (б) при комнатной температуре.  $\epsilon'$  измерено на частоте 1000 Гц

тери, проницаемость и проводимость. Кроме того, надмолекулярные структуры образцов, полученных в разных условиях, могут также быть весьма отличными одна от другой.

Расхождение данных о величинах  $\operatorname{tg} \delta$ ,  $\epsilon'$  и  $\rho_v$  цианэтилацетилцеллюлозы в цитированных работах может быть связано с различием способа приготовления образцов и степени их обезвоживания.

### Выводы

1. Смешанные эфиры цианэтилацетилцеллюлозы в области низких температур обнаруживают релаксационный процесс, сопровождающийся появлением области дипольных потерь, и изменения  $\epsilon'$ , температурное положение и величины которых зависят от процентного содержания полярных групп  $-\text{OH}$ ;  $-\text{C}-\text{CH}_3$ ;  $-(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ .

||

О

2. Величины  $\epsilon'$ ,  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\rho_v$  цианэтилацетилцеллюлозы зависят от способа приготовления образцов (горячее прессование или отлив пленок из раствора) и от количества поглощенной влаги. Сорбированная вода, или, по край-

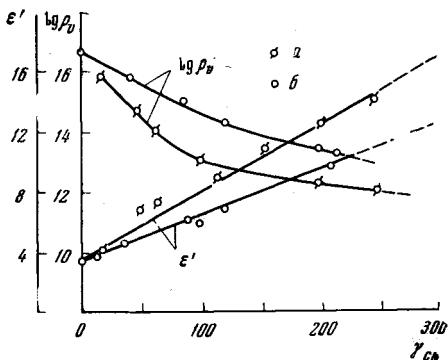


Рис. 5

ней мере, часть ее, находится в данном материале в несвязанном с макромолекулой состоянии и образует с эфиром целлюлозы гетерогенную систему.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 VI 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Lewis, D. H. Hogle, J. Polymer Sci., 21, 411, 1956.
2. Shogo Saito, Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, vol. VI, 1963, p. 229.
3. Materials in Design Engineering, 52, 16, 1960.
4. П. Ф. Веселовский, Высокомолек. соед., 4, 1617, 1962.
5. R. Seideman, S. G. Mason, Canad. J. Chem., 32, 744, 1954.
6. Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 558, 1959.

#### THE EFFECT OF WATER AND SAMPLE PREPARATION ON ELECTRICAL PROPERTIES OF MIXED ESTERS OF CYANETHYLCCELLULOSE

*G. P. Mikhailov, A. I. Artyukhov, T. I. Borisova*

#### S u m m a r y

It were studied temperature dependances of tangent of dielectric losses, dielectric permeativity and specific volume electrical resistance of mixed esters of cyanethylcellulose with different amounts of  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  and  $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$  groups. On the con-



clusions are drawn about character of the effect of water sorbed by the polymer on cyanethylcellulose dielectric relaxation at low temperatures. It was shown the changes of the dielectric properties depending on the peculiarities of samples preparation (hot pressing or film preparation by solution evaporation).